

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-51544

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94				
53/86	Z A B			
B 0 1 J 23/58	Z A B A	8017-4G		
			B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
				Z A B
	審査請求	未請求	請求項の数 3	〇 L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-206664	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成5年(1993)8月20日	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番地 地の1
		(71) 出願人	000104607 キャタラー工業株式会社 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地
		(74) 代理人	弁理士 大川 宏
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化方法

(57) 【要約】

【目的】酸素過剰の排気ガス中のNO<sub>x</sub>をさらに効率よく浄化するとともに、耐久試験後のNO<sub>x</sub>の浄化性能を向上させる。

【構成】酸素過剰の排気ガスを、多孔質体からなる担体に (i) アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも2種の金属と (ii) Pt 及び Pd の少なくとも一方を担持してなる排気ガス浄化用触媒と接触させる。硫黄による被毒を受けると、少なくとも2種のアルカリ土類金属はストイキ〜リッチ雰囲気中で分解され易い複合硫酸塩となり、容易に分解してNO<sub>x</sub>の吸着に寄与する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素過剰雰囲気下における排気ガス中の一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物を同時に浄化して排気ガスを浄化する方法において、

酸素過剰の排気ガスを、多孔質体からなる担体に (i) アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも2種の金属と (ii) 白金及びパラジウムの少なくとも一方を担持してなる排気ガス浄化用触媒と接触させることを特徴とする排気ガス浄化方法。

【請求項2】 酸素過剰雰囲気下における排気ガス中の一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物を同時に浄化して排気ガスを浄化する方法において、

酸素過剰の排気ガスを、多孔質体からなる担体に (i) アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属と (ii) 希土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属と (iii) 白金及びパラジウムの少なくとも一方を担持してなる排気ガス浄化用触媒と接触させることを特徴とする排気ガス浄化方法。

【請求項3】 酸素過剰雰囲気下における排気ガス中の一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物を同時に浄化して排気ガスを浄化する方法において、

酸素過剰の排気ガスを、多孔質体からなる担体に (i) Ba と (ii) Li と (iii) La と (iv) Ce と (v) Zr と (vi) 白金及びパラジウムの少なくとも一方を担持してなる排気ガス浄化用触媒と接触させることを特徴とする排気ガス浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は排気ガスの浄化方法に関し、詳しくは、排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)を酸化するのに必要な量より過剰な酸素が含まれている排気ガス中の、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を効率よく浄化する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、自動車の排気ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化とNO<sub>x</sub>の還元とを同時に行って排気ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような触媒としては、例えばコーゼライトなどの耐熱性担体にγ-アルミナからなる担持層を形成し、その担持層にPt、Pd、Rhなどの貴金属触媒を担持させたものが広く知られている。

【0003】 ところで、このような排気ガス浄化用触媒の浄化性能は、エンジンの空燃比(A/F)によって大きく異なる。すなわち、空燃比の大きい、つまり燃料濃度が希薄なリーン側では排気ガス中の酸素量が多くなり、COやHCを浄化する酸化反応が活発である反面NO<sub>x</sub>を浄化する還元反応が不活発になる。逆に空燃比の小さい、つまり燃料濃度が濃いリッチ側では排気ガス中の酸素量が少なくなり、酸化反応は不活発となるが還元反応は活発になる。

【0004】 一方、自動車の走行において、市街地走行の場合には発進・停止が頻繁に行われ、空燃比はストイキ(理論空燃比)近傍からリッチ状態までの範囲内で頻繁に変化する。このような走行における低燃費化の要請に応えるには、なるべく酸素過剰の混合気を供給するリーン側での運転が必要となる。したがってリーン側においてもNO<sub>x</sub>を十分に浄化できる触媒の開発が望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本願出願人は、先にアルカリ土類金属酸化物とPtを担持した触媒を提案している(特願平4-130904号)。この触媒によれば、NO<sub>x</sub>はアルカリ土類金属に吸着し、それがH<sub>2</sub>Cなどの還元性ガスと反応して浄化されるため、リーン側においてもNO<sub>x</sub>の浄化性能に優れている。

【0006】 特願平4-130904号に開示された触媒では、例えばバリウムが単独酸化物として担体に担持され、それがNO<sub>x</sub>と反応して硝酸バリウム(Ba(NO<sub>3</sub>))<sub>2</sub>を生成することでNO<sub>x</sub>を吸着するものと考えられている。ところが排気ガス中には、燃料中に含まれる硫黄(S)が燃焼して生成したSO<sub>2</sub>が含まれ、それが酸素過剰雰囲気中で触媒金属によりさらに酸化されてSO<sub>3</sub>となる。そしてそれがやはり排気ガスに含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、バリウムと反応して硫酸バリウム(BaSO<sub>4</sub>)が生成し、バリウムが被毒劣化することが明らかとなった。このようにバリウムが硫酸塩となると、もはやNO<sub>x</sub>を吸着することができなくなり、その結果上記触媒では、耐久試験後のNO<sub>x</sub>の浄化性能が低下するという不具合があった。

【0007】 また、バリウムを始めとするアルカリ土類金属は、高温下でアルミナと反応しやすく、その結果上記触媒では、耐熱性が劣るという不具合もあった。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、酸素過剰の排気ガス中のNO<sub>x</sub>をさらに効率よく浄化するとともに、耐久試験後のNO<sub>x</sub>の浄化性能を向上させることを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する第1発明の排気ガス浄化方法は、酸素過剰雰囲気下における排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>を同時に浄化して排気ガスを浄化する方法において、酸素過剰の排気ガスを、多孔質体からなる担体に (i) アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも2種の金属と (ii) Pt及びPdの少なくとも一方を担持してなる排気ガス浄化用触媒と接触させることを特徴とする。

【0009】 また第2発明の排気ガス浄化方法は、酸素過剰雰囲気下における排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>を同時に浄化して排気ガスを浄化する方法において、酸素過剰の排気ガスを、多孔質体からなる担体に (i) アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属と

(vi)希土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属と  
(vii)Pt及びPdの少なくとも一方を担持してなる排  
気ガス浄化用触媒と接触させることを特徴とする。

【0010】また第3発明の排気ガス浄化方法は、酸素  
過剰雰囲気下における排気ガス中の一酸化炭素、炭化水  
素及び窒素酸化物を同時に浄化して排気ガスを浄化する  
方法において、酸素過剰の排気ガスを、多孔質体からな  
る担体に(i)Baと(ii)Liと(iii)Laと(iv)Ce  
と(v)Zrと(vi)白金及びパラジウムの少なくとも一  
方を担持してなる排気ガス浄化用触媒と接触させること  
を特徴とする。

【0011】多孔質体としては、アルミナ、ゼオライ  
ト、ジルコニア、シリカアルミナ、シリカなどが例示さ  
れる。これらの多孔質体自体から担体を形成してもよい  
し、コーゼライト、耐熱金属などから形成されたハニ  
カム体にコートして用いてもよい。また第3発明におい  
て、(i)～(v)の5種類の金属の添加量は特に制限  
されないが、多孔質体がアルミナの場合アルミナに対し  
て、Ba:8～45mol%、Li:4～18mol%、La:4～12mol%、Ce:17～45mol%、Zr:4～9mol%であることが望ましい。

【0012】

【作用】第1発明では、担体に少なくとも2種のアルカ  
リ土類金属が複合担持されている。この少なくとも2種  
のアルカリ土類金属は、排気ガス中に含まれるSO<sub>2</sub>を  
触媒中に複合硫酸塩として取り込む。また第2発明で  
は、担体にアルカリ土類金属の少なくとも1種と希土類  
金属の少なくとも1種が複合担持されている。これらの  
金属は、排気ガス中に含まれるSO<sub>2</sub>を触媒中に複合硫  
酸塩として取り込む。

【0013】さらに第3発明では、BaとともにLi、  
La、Ce及びZrの5種類の金属が複合担持されてい  
る。これにより排気ガス中に含まれるSO<sub>2</sub>は触媒中に  
複合硫酸塩として取り込まれる。このようにして生成し  
た複合硫酸塩は、単独の金属によって生成する硫酸塩に  
比べてストイキ〜リッチ雰囲気中で低温度で分解しやすい  
ため、分解されたBaを主とするアルカリ土類金属はNO<sub>x</sub>  
の吸着に寄与する。そして、リーン雰囲気時にアル  
カリ土類金属に吸着されたNO<sub>x</sub>は、ストイキ〜リッチ  
雰囲気時に逆スビローバーしてPtやPd上に移動し  
排気ガス中のCO、HCなどと反応してN<sub>2</sub>に還元浄化  
され、このときCO、HCなども酸化浄化される。

【0014】このような機構により、NO<sub>x</sub>吸着能が長  
時間維持され、高活性が維持されるものと考えられる。  
さらに、2種以上の金属を複合担持することにより、ア  
ルカリ土類金属や希土類金属の粒子径が細くなり、か  
つ硫酸塩としての結晶成長がないので、耐久後でもPt  
やPdと高分散状態を維持できることも高活性を維持で  
きる理由の一つと推察される。

【0015】なお第3発明において、5種の金属の複合

作用は必ずしも明らかではないが、BaはNO<sub>x</sub>を吸着  
する主成分であり、他の4成分はBaと複合化して生成  
する複合硫酸塩の分解を容易としているか、あるいは担  
体の例えばアルミナに作用してアルミナとBaの反応を  
抑制して耐久性を向上させているものと考えられる。

【0016】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。な  
お、以下の例において「部」は特にことわらない限り  
「重量部」を示す。

(第1実施例)

<触媒の調製>アルミナ粉末100部と、アルミナゾル  
(アルミナ含有率10wt%)70部と、40wt%硝  
酸アルミニウム水溶液15部及び水30部を混合し、コー  
ティング用スラリーを調製した。

【0017】そのスラリーにコーゼライト質ハニカム  
担体を浸漬後余分なスラリーを吹き払い、乾燥後600  
℃で1時間焼成してアルミナコート層を形成した。コー  
ト量はハニカム担体の体積1リットル当たり120gで  
ある。このアルミナコート層をもつハニカム担体をジニ  
トロアンミン白金水溶液又は硝酸パラジウム水溶液に  
浸漬し、余分な水滴を吹き払った後250℃で乾燥して  
Pt及び/又はPdを担持させた。Pt及び/又はPd  
の担持量は表1に示すとおりである。

【0018】次に、表1に示す担持量となるように調製  
された所定濃度の酢酸バリウムと硝酸マグネシウムの混  
合水溶液に上記Pt及び/又はPd担持ハニカム担体を  
浸漬し、余分な水滴を吹き払って乾燥後600℃で1時  
間焼成して、No.1の触媒を調製した。なおこのNo.  
1触媒には、バリウムが金属バリウムとして担体体  
積1リットル当たり0.3mol、マグネシウムが金属  
マグネシウムとして担体体積1リットル当たり0.1m  
ol担持されている。

【0019】また、ハニカム担体に担持されるアルカ  
リ土類金属の種類と量を表1に示すように変化させたこと  
以外は上記と同様にして、No.2～14の触媒を調製  
した。さらに比較触媒として、1種類のアルカリ土類金  
属のみを担持させたこと以外は上記と同様にしてNo.  
15～18の触媒を調製した。

<浄化性能の評価>希薄燃焼エンジン(1.6リット  
ル)搭載車両の排気通路に上記それぞれの触媒を設置  
し、市街地走行モード(10・15モード)で走行して  
CO、HC及びNO<sub>x</sub>の浄化率を測定した。

【0020】次に同じ型式のエンジンの排気系にその触  
媒を装着し、エンジンベンチにて触媒入りガス温度65  
0℃で100時間運転する耐久試験を行い、その後上記  
と同じ条件でCO、HC及びNO<sub>x</sub>の浄化率を測定し耐  
久後の浄化率とした。それぞれの結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

	触媒 No.	P t (g/l)	P d (g/l)	7種土類金属 (mol/l)				初期浄化率 (%)			耐久後浄化率 (%)		
				B a	M g	C a	S r	N O <sub>x</sub>	H C	C O	N O <sub>x</sub>	H C	C O
実 施 例	1	2.0	—	0.3	0.1	—	—	92	98	100	66	94	99
	2	2.0	—	0.3	0.2	—	—	93	98	100	65	93	100
	3	2.0	—	0.5	0.2	—	—	92	98	100	66	93	99
	4	2.0	—	0.3	—	0.1	—	93	94	100	54	88	100
	5	2.0	—	0.5	—	0.2	—	92	93	100	55	89	99
	6	2.0	—	0.3	—	—	0.1	92	96	100	58	92	99
	7	2.0	—	0.3	—	—	0.2	93	95	100	57	90	100
	8	2.0	—	0.5	—	—	0.2	92	96	100	59	91	99
	9	2.0	—	—	0.1	—	0.3	93	95	100	57	90	100
	10	2.0	—	—	0.2	—	0.5	92	96	100	59	91	99
	11	1.0	2.0	—	—	0.1	0.3	85	95	100	51	90	100
	12	1.0	2.0	—	—	0.2	0.5	87	94	100	52	91	99
	13	—	3.0	—	0.1	0.3	—	78	95	100	49	92	100
	14	—	3.0	—	0.2	0.5	—	80	94	100	50	93	99
比 較 例	15	2.0	—	0.3	—	—	—	92	94	100	50	88	98
	16	2.0	—	—	0.3	—	—	69	97	100	38	91	98
	17	—	3.0	—	—	0.3	—	78	96	100	40	88	98
	18	1.0	2.0	—	—	—	0.3	84	96	100	44	90	99

【0022】<評価>表1より、アルカリ土類金属を2種類担持した触媒を用いることにより、単一のアルカリ土類金属を担持した触媒の場合に比べて、耐久後のNO<sub>x</sub>の浄化率が向上していることがわかる。またその効果は、アルカリ土類金属の中でもBaとMgの組合せが特に傑出していることが明らかである。

(第2実施例)

<触媒の調製>第1実施例と同様にしてPt及び／又はPdを担持したハニカム担体を用意し、表2に示す担持量となるように調製された所定濃度の酢酸バリウムと硝酸ランタンの混合水溶液に上記Pt及び／又はPd担持ハニカム担体を浸漬し、余分な水滴を吹き払って乾燥後600℃で1時間焼成して、No. 19の触媒を調製した。

【0023】なおこのNo. 1触媒には、バリウムが金属バリウムとして担体体積1リットル当たり0.3mol、ランタンが金属ランタンとして担体体積1リットル当たり0.1mol担持されている。また、ハニカム担

体に担持されるアルカリ土類金属と希土類金属の種類と量を表2に示すように変化させたこと以外は上記と同様にして、No. 20～35の触媒を調製した。

【0024】さらに比較触媒として、1種類のアルカリ土類金属のみを担持させたこと以外は上記と同様にしてNo. 36～39の触媒を調製した。

<浄化性能の評価>希薄燃焼エンジン(1.6リットル)搭載車両の排気通路に上記それぞれの触媒を設置し、市街地走行モード(10・15モード)で走行してCO、HC及びNO<sub>x</sub>の浄化率を測定した。

【0025】次に同じ型式のエンジンの排気系にその触媒を装着し、エンジンベンチにて触媒入りガス温度650℃で100時間運転する耐久試験を行い、その後上記と同じ条件でCO、HC及びNO<sub>x</sub>の浄化率を測定し耐久後の浄化率とした。それぞれの結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

触媒 No.	添加土類金屬 (mol/l)					希土類金屬 (mol/l)					Pt (g/l)	Pd (g/l)	初期淨化率 (%)			耐久後淨化率 (%)		
	Ba	Ca	Sr	Mg	La	Ce	Nd	Sm	NOx	HC			CO	NOx	HC	CO		
19	0.3	—	—	—	0.1	—	—	—	—	2.0	—	—	91	99	100	63	97	100
20	0.3	—	—	—	0.3	—	—	—	—	2.0	—	—	89	99	100	65	99	100
21	0.3	—	—	—	—	0.1	—	—	—	2.0	—	—	88	98	100	62	96	99
22	0.3	—	—	—	—	—	0.1	—	—	2.0	—	—	89	98	100	63	99	100
23	0.3	—	—	—	—	—	—	0.1	—	2.0	—	—	87	98	100	61	97	100
24	—	0.3	—	—	0.1	—	—	—	—	2.0	—	—	90	98	100	59	97	99
25	—	0.3	—	—	0.3	—	—	—	—	2.0	—	—	90	98	100	60	95	100
26	—	0.3	—	—	—	0.1	—	—	—	2.0	—	—	87	97	100	58	95	99
27	—	0.3	—	—	—	—	0.1	—	—	2.0	—	—	88	96	100	57	96	100
28	—	0.3	—	—	—	—	—	0.1	—	2.0	—	—	87	96	100	59	96	100
29	—	—	0.3	—	0.1	—	—	—	—	2.0	—	—	90	99	100	59	97	100
30	—	—	0.3	—	0.3	—	—	—	—	2.0	—	—	91	99	100	61	99	100
31	—	—	0.3	—	—	0.1	—	—	—	2.0	—	—	92	98	100	59	96	100
32	—	—	0.3	—	—	—	0.1	—	—	1.0	—	2.0	90	98	100	57	98	99
33	—	—	0.3	—	—	—	—	0.1	—	1.0	—	2.0	92	97	100	57	98	99
34	—	—	0.3	—	—	0.3	—	—	—	—	—	3.0	85	97	100	55	93	99
35	—	—	0.3	—	—	—	0.3	—	—	—	—	3.0	69	96	100	56	92	99
36	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—	92	94	100	50	88	98
37	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—	92	96	100	47	88	98
38	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—	88	96	100	50	90	99
39	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	2.0	—	—	69	97	100	38	91	98
実 施 例																		
比 較 例																		

実 施 例

比 較 例

【0027】＜評価＞表2より、アルカリ土類金属と希土類金属を1種類ずつ担持した触媒を用いることにより、アルカリ土類金属のみを担持した触媒の場合に比べて、耐久後のNOxの浄化率が向上していることがわかる。

（第3実施例）

＜触媒の調製＞第1実施例と同様にしてPt及び／又はPdを担持したハニカム担体を用意し、次に表3に示す担持量となるように調製された所定濃度の酢酸バリウム

水溶液に浸漬し、乾燥した。このあと硝酸リチウム、硝酸ランタン、硝酸セリウム、オキシ硝酸ジルコニウムの順に各水溶液に浸漬・乾燥を繰り返し、600℃で1時間焼成して、表3のNo. 40～45の触媒を調製した。

【0028】また比較触媒として、5種の金属のうち一つを担持しないこと以外は上記と同様にして、No. 46～50の触媒を調製した。

＜浄化性能の評価＞希薄燃焼エンジン（1.6リット

ル)搭載車両の排気通路に上記それぞれの触媒を設置し、市街地走行モード(10・15モード)で走行してCO、HC及びNOxの浄化率を測定した。

【0029】次に同じ型式のエンジンの排気系にその触媒を装着し、エンジンベンチにて触媒入りガス温度65\*

\*0℃で100時間運転する耐久試験を行い、その後上記と同じ条件でCO、HC及びNOxの浄化率を測定し耐久後の浄化率とした。それぞれの結果を表3に示す。

【0030】

【表3】

触媒No.	担持量 (mol/l)								担持量 (g/l)		初期浄化率 (%)			耐久処理後の浄化率 (%)		
	Li	Zr	Ba	La	Ce	Pt	Pd	NOx	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx	HC	CO
40	0.2	0.1	0.5	0.2	0.5	2.0	—	91	93	98	71	95	99	99	95	99
41	0.2	0.1	0.5	0.2	0.5	—	2.0	88	94	98	65	93	98	98	93	98
42	0.1	0.05	0.3	0.1	0.3	2.0	—	92	93	98	69	95	98	98	95	98
43	0.05	0.05	0.3	0.1	0.2	2.0	—	91	92	97	65	95	98	98	95	98
44	0.2	0.1	0.5	0.2	0.5	2.0	—	91	95	97	70	93	99	99	93	99
45	0.2	0.1	0.5	0.2	0.5	—	2.0	88	96	98	66	90	99	99	90	99
46	—	0.1	0.5	0.2	0.5	2.0	—	93	91	99	45	93	99	99	93	99
47	0.2	—	0.5	0.2	0.5	2.0	—	92	92	99	49	91	99	99	91	99
48	0.2	0.1	—	0.2	0.5	2.0	—	73	93	98	35	91	99	99	91	99
49	0.2	0.1	0.5	—	0.5	2.0	—	91	93	95	52	90	99	99	90	99
50	0.2	0.1	0.5	0.2	—	2.0	—	85	94	94	53	91	98	98	91	98

実施例

比較例

【0031】<評価>表3より、5種の金属を全て担持した触媒を用いることにより、耐久後のNOxの浄化率が向上していることがわかる。

【0032】

【発明の効果】すなわち本発明の排気ガス浄化方法によれば、用いられる触媒は耐久試験後にも良好なNOx浄化性能を示し、酸素過剰のリーン側で安定して効率よくNOxを浄化することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
			B 0 1 D 53/36	1 0 2 H
(72)発明者	三好 直人		(72)発明者	竹島 伸一
	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者	松本 伸一		(72)発明者	斎木 基久
	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者	谷沢 恒幸		(72)発明者	黛前 和彦
	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者	井口 哲		(72)発明者	笠原 光一
	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内			静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタラー工業株式会社内
(72)発明者	田中 俊明		(72)発明者	立石 修士
	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内			静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタラー工業株式会社内